Ueber die Einwirkung

von

BENZOYLCHLORID

auf

Anthracen, Fluoren & Phenanthren

bei

Gegenwart von Aluminiumchlorid.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

Karl Poznanski

aus Lodz (Russisch-Polen).

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN
1883.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Professor Dr. C. Graebe

in

dankbarer Hochachtung

gewidmet

vom

VERFASSER.

Vorliegende Arbeit wurde grösstentheils im chemischen Laboratorium der Universität Genf im W.-S. 1881/82 und im S.-S. 1882 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Graebe ausgeführt. Erweitert wurde dieselbe durch verschiedene neue auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus unternommene Versuche im chem. Laboratorium in Freiburg i. B. S.-S. 1883.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den Herren Professoren Dr. C. Graebe und Dr. Ad. Claus meine herzlichsten Danksagungen für die freundliche Unterstützung auszusprechen, die sie mir während der ganzen Dauer meiner Arbeit in liebenswürdigster Weise zu Theil werden liessen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0189

Als Fridel und Crafts[1]) metallisches feinvertheiltes Aluminium auf organische Chloride zur Einwirkung brachten, fanden sie, dass die Reaction erst beim Erwärmen vor sich zu gehen anfängt, aber nach einiger Zeit so heftig wird, dass Abkühlen mit kaltem Wasser kaum eine Mässigung derselben zu bewirken vermag. Man beobachtete ferner, dass durch Zusatz von Jod der Verlauf der Reaktion ein viel glatterer und gleichmässigerer wird; und diese Beobachtung führte auf die Idee, anstatt metallischen Aluminiums eine Halogenverbindung dieses Metalles anzuwenden. Bei den ersten Versuchen mit Aluminiumchlorid zeigte sich diese Vermuthung vollkommen bestätigt, insofern sich ergab, dass das Aluminiumchlorid leicht auf Gemische von chlorhaltigen organischen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen unter Entbindung von Salzsäuregas einwirkte. Friedel und Crafts nehmen zur Erklärung an, dass die Salzsäure aus je einem Molekül des Kohlenwasserstoffs und des Chlorids gebildet wird, indem das erstere den Wasserstoff und das letztere das Chlor liefert, und dass die bleibenden Reste sich dann untereinander verbinden. Sie

[1]) Compt. rend. 1877, B. I. 1392.

folgerten auf Grund dieser Ansicht weiter, dass jedes organische Chlorid auf einen Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken müsse, und dass unter Umständen auch mehrere Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffes durch verschiedene Reste des Chlorids ersetzt werden, welche Ansicht sich auch vollständig bestätigt hat. Sie führten zuerst die Reaction mit Amylchlorid $C_5H_{11}Cl$ und Benzol aus, und erhielten als Produkt der Einwirkung Amylbenzol:

$$C_6H_6 + C_5H_{11}Cl = HCl + C_6H_5C_5H_{11}.$$

Sie sahen bald ein, dass diese Methode der Synthese eine allgemeine ist und dieselbe wurde seitdem, theils von ihnen selbst, theils von andern, vielfach angewandt.

Indem sie einen Strom von Chlormethyl in ein schwach erwärmtes Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid einleiteten, ist es ihnen gelungen Toluol, Xylole, Mesitylen, Durol und höhere noch unbekannte Kohlenwasserstoffe darzustellen.

Brom- und Jodaluminium wirken, nach ihrer Angabe, in einer ähnlichen Weise.

Um zu zeigen, dass ihre Synthese wirklich eine allgemeine ist, führten Friedel und Crafts[1]) ihre Reaction mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auf aromatische Chlorverbindungen und Chlorderivate fetter Kohlenwasserstoffe, die mehrere Atome Chlor im Molekül enthielten, aus, und so liessen sie auf Gemenge von Benzol einerseits und Benzylchlorid, Chloroform oder Tetrachlormethan andererseits Aluminiumchlorid einwirken.

Bei der Reaction mit Benzylchlorid und Benzol erhielten sie Diphenylmethan:

$$C_6H_6 + C_6H_5CH_2Cl = HCl + C_6H_5CH_2C_6H_5.$$

Bei derselben mit Chloroform und Tetrachlormethan

---

[1]) Compt. rend. 1877, B. I. 1450.

hatte sich Triphenylmethan und Tetraphenylmethan gebildet:

$$CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = 3\,HCl + CH(C_6H_5)_3.$$
$$CCl_4 + 4\,C_6H_6 = 4\,HCl + C(C_6H_5)_4.$$

Sie versuchten auch die Reaction mit sauerstoffhaltigen Chloriden (Säurechloriden) und fanden, dass auch hier die Reaction vor sich geht; sie stellten ihre Versuche mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Phtalylchlorid an und erhielten bei Benzoylchlorid Benzophenon:

$$C_6H_5COCl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5COC_6H_5,$$

bei Acetylchlorid Acetophenon:

$$C_2H_3OCl + C_6H_6 = HCl + C_2H_3OC_6H_5,$$

bei Phtalylchlorid zwei verschiedene Körper, von denen der eine Phtalophenon und der zweite ein dem Anthrachinon sehr ähnlicher Körper ist. Friedel und Crafts haben also bewiesen, dass ihre Synthese sowohl mit Chlorkohlenwasserstoffen der aromatischen oder Fettreihe, wie auch mit Säurechloriden vor sich geht. Nicht blos organische Chloride können bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Kohlenwasserstoffe wirken, sondern auch manche unorganische Chloride, so z. B. Phosphorchlorid, geben beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von Benzol und Aluminiumchlorid unter Entwicklung von Salzsäuregas feste Körper, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sind, und Phosphor verbunden mit einem organischen Rest enthalten.

Aluminiumchlorid[1]) ist nicht das einzige Metallchlorid, welches die oben angeführten Reactionen gibt, vielmehr thun dies auch viele andere Chloride, wie Chlorzink etc., doch gibt keines bessere Resultate als das Aluminiumchlorid.

Zur speciellern Interpretation wird man jetzt wohl

---

[1]) Compt. rend. 1877, B. II. 74.

allgemein annehmen müssen,[1]) dass das Aluminiumchlorid in erster Linie mit dem Kohlenwasserstoff in Reaction tritt und als primäres Produkt eine metallorganische Verbindung von der Formel $C_6H_5Al_2Cl_5$ bildet. Diese Verbindung tritt dann erst mit dem organischen Chlorid in Reaction, und so entsteht der combinirte Kohlenwasserstoff $C_6H_6 + Al_2Cl_6 = HCl + C_6H_5Al_2Cl_5$.

$$C_5H_{11}Cl + C_6H_5Al_2Cl_5 = C_6H_5C_5H_{11} + Al_2Cl_6.$$

Wie bekannt, gibt das Zinkäthyl unter gewissen Bedingungen mit Sauerstoff in Contact gebracht ein Zinkalkoholat von der Formel $Zn(OC_2H_5)_2$:

$$Zn(C_2H_5)_2 + O_2 = Zn(OC_2H_5)_2.$$

Dieses benutzten die Herren, um ihre Hypothese zu beweisen, d. h. sie suchten eine analoge Verbindung des Aluminiums bei ihrer Reaction darzustellen. Sie leiteten in der Kälte trockenen Sauerstoff in ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid, dabei fand eine Absorption des Gases statt. Unter diesen Umständen ging die Reaction jedoch nur sehr langsam vor sich und war die gebildete Menge der neuen Verbindung sehr klein.

Sie erhielten bessere Resultate, als sie Sauerstoff oder Luft in ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid, das fast bis zur Siedetemperatur des Gemenges erwärmt war, leiteten. Das Produkt wurde in Wasser gegossen, und die Untersuchungen zeigten, dass es ausser unverändertem Benzol noch Phenol enthielt. Die Phenolbildung kann man nur erklären, wenn man annimmt, dass sich zuerst die metallorganische Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$ gebildet hat, die dann mit Sauerstoff $C_6H_5OAl_2Cl_5$ gab, welches durch Wasser unter Bildung von Phenol zersetzt wurde.

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + O = C_6H_5O,Al_2Cl_5.$$

$$C_6H_5O,Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5OH + Al_2Cl_5(OH).$$

---

[1]) Compt. rend. 1878, B. I. 884.

Es gelang ihnen also, mit Hülfe von Aluminiumchlorid die direkte Einwirkung von Sauerstoff auf Benzol auszuführen, wobei sich Phenol bildete.

Das Toluol verhielt sich gerade so wie das Benzol, und erhielten sie dabei Kresol $C_6H_4(CH_3)OH$.

Schwefel wirkte ähnlich wie Sauerstoff und gab C_6H_5SH und $(C_6H_5)_2S$.

Kohlensäure [1]) wirkt auch auf ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid: Das Produkt in Wasser gegossen und gereinigt gibt Benzoësäure:

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5COOH.$$

Diese Reaction kann man sich wieder nur durch die Annahme von zwei Gleichungen erklären:

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + CO_2 = C_6H_5CO_2,\ Al_2Cl_5.$$

$$C_6H_5CO_2, Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5COOH + Al_2Cl_5(OH).$$

Wanklyn (A. 108, 67) hat schon früher eine analoge Reaction ausgeführt, in welcher er Kohlensäure auf Natriumäthyl einwirken liess.

Schweflige Säure liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid eine ähnliche Reaction, indem sich dabei nach der folgenden Gleichung die Verbindung C_6H_5SOOH bildet.

$$C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5SOOH.$$

Auch hier kann man sich die Reaction nur mit Hülfe von zwei Gleichungen erklären:

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + SO_2 = C_6H_5SO_2,\ Al_2Cl_5.$$

$$C_6H_5SO_2,\ Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5SOOH + Al_2Cl_5(OH).$$

Eine ähnliche Reaction war schon früher bekannt, nämlich die von Hobson (A. 106, 287), welcher schweflige Säure auf Zinkmethyl einwirken liess.

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,SO_2 = (CH_3SO_2)_2Zn.$$

Die Reaction von Sauerstoff, Schwefel, Kohlensäure und schweflige Säure auf ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid zeigten in eclatanter Weise die Rich-

---

[1]) Compt. rend. 1878, B. I. 1368.

tigkeit der Friedel und Craft'schen Annahme der Bildung einer metallorganischen Verbindung.

Weiter stellten Friedel, Crafts und Ador[1]) durch Einleiten von $COCl_2$ in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Benzophenon dar.

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5COCl + HCl.$$
$$C_6H_5COCl + C_6H_6 = C_6H_5COC_6H_5 + HCl.$$

Wie aus den Gleichungen ersichtlich ist, geht wohl doch als erste Phase die bis jetzt für unmöglich gehaltene Reaction vor sich:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5COCl + HCl.$$

Dieses Chlorid wirkt nun auf Benzol und gibt Benzophenon. Es ist jedoch bis jetzt nicht gelungen, das Chlorid C_6H_5COCl zu isoliren.

Ador und Crafts[2]) haben dieselbe Reaction mit Toluol ausgeführt und gefunden, dass der Wasserstoff nicht in der Methylgruppe, sondern im Benzolkern substituirt wird.

Als Endprodukt der Einwirkung entsteht ein Keton von der Formel $C_{15}H_{14}O$ und als intermediäres das Chlorid einer Methylbenzoësäure; doch bieten sich auch hier wie beim Benzol Schwierigkeiten, das Chlorid zu trennen. Es sind drei verschiedene Ketone von der Formel $C_{15}H_{14}O$ bekannt:

1) Dibenzoylketon $CO(CH_2C_6H_5)_2$, dargestellt von Popoff, welches bei der Oxydation Kohlensäure und Benzoësäure gibt.

2) Diparatolylketon $CO(C_6H_4CH_3)_2$; dargestellt von Fuchs, welches bei der Oxydation Toluylbenzoësäure gibt.

3) Weiler, Fischer und Hepp haben auf verschiedene Weise ein Keton dargestellt, das wahrscheinlich mit dem Fuchs'schen identisch ist. Dieses Keton

[1]) Compt. rend. 1877, B. II. 673.
[2]) Compt. rend. 1877, B. II. 1163.

schmilzt bei 95° C., gibt bei der Oxydation Toluylbenzoësäure und eine andere Säure von der Formel

$$CO(C_6H_4COOH)_2.$$

Ador und Crafts erhielten bei der Oxydation ihres Ketons diese zwei Säuren. Auch zeigten seine Eigenschaften, dass es das Keton $CH_3C_6H_4{-}CO{-}C_6H_4CH_3$ ist.

Unter allen Umständen haben sich nicht die Körper $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$ und $C_6H_5CH_2COC_6H_4CH_3$ gebildet. Denn der erstere muss bei der Oxydation Benzoësäure und Toluylsäure, der zweite Benzoësäure, Toluylsäure und Phtalsäure geben. Bei der Oxydation des Ketons dagegen wird keine Spur dieser Säuren erhalten; somit kann auch kein Zweifel sein, dass die Substitution im Kern vor sich gegangen war.

Ador und Rilliet[1]) gingen noch weiter; sie führten die Reaction mit Xylol aus und erhielten ein Keton, dass bei 340° C. siedete und nicht erstarrte.

Beim Kochen mit Kali gab das Keton eine Säure $C_6H_3(CH_3)_2COOH$, welche bei der Oxydation zwei Säuren lieferte $C_6H_3CH_3(COOH)_2$ und $C_6H_3(COOH)_3$. Beim längern Kochen gab das Keton einen Kohlenwasserstoff $(CH_3)_2C_6H_3 - CO - C_6H_3(CH_3)_2 - H_2O = C_{17}H_{16}$.

Friedel, Crafts und Ador[2]) erhielten durch Einwirken von Benzoylchlorid auf Durol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zwei verschiedene Substanzen: Die eine schmilzt bei 119° C., siedet zwischen 343° und 343,5° C. und ist ein Keton von der Formel $C_6H(CH_3)_4 - CO - C_6H_5$, also Durylbenzoyl. Die zweite schmilzt bei 269° und 270° C., siedet mit Zersetzung bei 380° C. und hat die Formel $C_6(CH_3)_4(CHC_6H_5)_2$, also Duryldibenzoyl. Diese Verbindung bildet sich auch, wenn man Durylbenzoyl auf ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid ein-

---

[1]) Ber. 1878. 399.

[2]) Compt. rend. 1879 B. I. 880.

wirken lässt. Das Durylbenzoyl wie das Duryldibenzoyl geben beim Schmelzen mit Kali Benzoesäure und Durol, es haben sich dabei weder Benzol noch die Säuren $C_6(CH_3)_4(COOH)_2$ oder $C_6(CH_3)_4(COC_6H_5)COOH$ gebildet. Es ist ihnen nicht gelungen, die zwei Verbindungen zu oxydiren. Das Durylbenzoyl gibt beim Reduzieren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_6H(CH_3)_4CH_2C_6H_5$. Friedel und Crafts liessen Chlormethyl auf ein Gemenge von Toluol und Aluminiumchlorid einwirken und erhielten dabei verschiedene Kohlenwasserstoffe. Das Produkt wurde der fractionierten Destillation unterworfen und dann die einzelnen Parthieen untersucht und zwar die höhere und festbleibende von ihnen selbst,[1]) die niedere dagegen von Ador und Rilliet.[2]) Die Portion, die zwischen 130° und 145° C. siedete, gab, wie die Analyse zeigte, Xylole und hauptsächlich Isoxylol gemengt mit ein wenig Paraxylol. Orthoxylol hatte sich nicht gebildet.

Die Portion, die zwischen 150° und 170° C. siedete, gab Mesitylen und Pseudocumol, doch fand sich kein drittes Trimethylbenzol vor.

Die Portion, die zwischen 185° und 204° C. siedete, gab festes Durol und etwas β-Durol. Die festwerdenden Theile wurden auch der fractionirten Destillation unterworfen, Friedel und Crafts erhielten drei verschiedene Portionen, die konstant bei 190°, 225° und 264° C. siedeten. Alle drei Portionen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Die erste schmilzt bei 110° C. und ist Durol. Die zweite schmilzt bei 50° C. und ist Pentamethylbenzol. Die dritte schmilzt bei 164° C. und ist Hexamethylbenzol. Obwohl es noch einige andere Trennungsmethoden für das Durol, Penta- und Hexamethylbenzol, wie Krystal-

[1]) Compt. rend. 1880 B. II. 257.

[2]) Ber. 1878, 1627 und 1879, 329.

lisation aus Alkohol, Behandlung mit Schwefelsäure gibt, so ist doch die beste Trennungsmethode die fractionirte Destillation.

Sie versuchten das Hexamethylbenzol zu oxydiren. Ihren ersten Versuch führten sie mit wenig Kohlenwasserstoff und verdünnter Salpetersäure aus. Sie erhielten eine Säure, die einige Eigenschaften mit der Mellithsäure gemein hatte, zo z. B., dass die Silbersalze der beiden dieselbe Zusammensetzung zeigten. Die Versuche, die sie mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration ausgeführt haben, gaben keine guten Resultate. Es hat sich Mellithsäure gebildet, doch war sie durch Oxalsäure und noch andere krystallisirbare Säuren verunreinigt.

Glücklicher waren sie bei der Einwirkung von einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte während längerer Zeit (mehr als zwei Monate). Sie erhielten das mellithsaure Kalium. Die Oxydation des Hexamethylbenzols war also vollständig. Die Bildung der Mellithsäure bewies, dass die Konstitution, die sie für den Kohlenwasserstoff nach den Analogien angenommen hatten, richtig war.

Jacobsen[1]) methylirte mit Hülfe der Friedel- und Craft'schen Reaction folgende Kohlenwasserstoffe: Toluol, die drei Xylole, die beiden bekannten Trimethylbenzole und die beiden bekannten Tetramethylbenzole.

Bei der Methylirung des Toluols erhielt er andere Resultate, als Ador und Rilliet, obgleich er die Reaction unter denselben Bedingungen wie diese Herren ausgeführt hat. Es entstand wesentlich Orthoxylol. Beigemengt waren diesem einige Prozent Paraxylol und in noch geringerer Menge Metaxylol.

Das Metaxylol gab Pseudocumol und Mesitylen.

Das Para- und Orthoxylol gaben Pseudocumol.

---

[1]) Ber. 1881, 2624.

Das Mesitylen gab Isodurol neben reichlicher Bildung von Penta- und Hexamethylbenzol.

Das Pseudocumol gab als einzig wesentliches Produkt Durol.

Das Durol und Isodurol gaben Penta- und Hexamethylbenzol.

Kekulé und Schrötter[1]) stellen bei ihren Mittheilungen über den Uebergang des Propylbromids in Isopropylbromid die Ansicht auf, es könnte das Aluminiumbromid mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff eine Verbindung eingehen. — Gustavson[2]) stellte solche Verbindungen dar.

Eine höchst interessante Synthese führte Balson[3]) aus, indem er Aethylengas in ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid leitete. Das Produkt gab bei der fraktionirten Destillation vier verschiedene Portionen. Die erste siedete bei 135° und 137° C. und war Aethylbenzol. Die zweite siedete bei 179° und 185° C. und war Diäthylbenzol. Die dritte siedete bei 214° und 218° C. und war Triäthylbenzol. Die letzte bestand aus höher siedenden Substanzen, die er weiter nicht untersucht hat.

Diese Reaction kann man sich nur dadurch erklären, dass die sich entwickelnde Salzsäure mit Aethylengas Aethylchlorid gibt, welches dann auf das Gemenge wirkt.

$$C_6H_6 + C_2H_4 + HCl = C_6H_5C_2H_5 + HCl.$$

$$C_6H_5C_2H_5 + C_2H_4 + HCl = C_6H_4(C_2H_5)_2 + HCl \text{ etc.}$$

Friedel und Crafts[4]) erhielten durch Einwirkung von Chlormethyl auf salzsaures Anilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine kleine Menge einer Base, die einen höhern Siedepunkt als Anilin und die Eigenschaften des Orthotoluidins zeigte.

---

[1]) Ber. Bd. 12, 2279.

[2]) Ber. Bd. 13, 157.

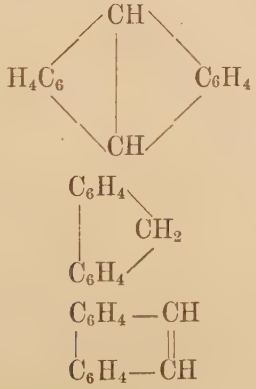
[3]) Bullet. soc. chimique 31, 540.

[4]) Bullet. soc. chim. LXXXVI. 531.

Portier[1]) hat durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Butyrylchlorür und Benzol eine zwischen 220° und 230° C. siedende Flüssigkeit erhalten, die eine bedeutende Menge von Propylphenylketon enthielt.

Durch Einwirkung von p- m- und o-Toluylsäurechlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid haben Ador und Rilliet[2]) die drei entsprechenden p- m- und o-Tolylphenylketone erhalten.

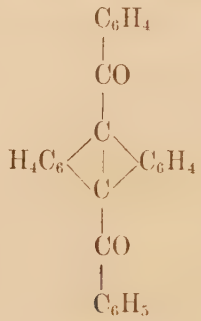
In allen oben angeführten Reactionen ging die Substitution im Kern und nicht in der Seitenkette vor sich, und man kann desshalb den Schluss ziehen, dass für die Homologen des Benzols die Friedel'- und Craft'sche Aluminiumchlorid-Reaction stets so verläuft, dass die Substitution immer im Kern eintritt. Es schien mir demgegenüber von Interesse zu untersuchen, wie unter denselben Umständen sich Kohlenwasserstoffe, wie Anthracen, Fluoren und Phenanthren verhalten. Obwohl man hier eigentlich nicht von Seitenketten sprechen kann, so lassen sich doch in diesen drei Kohlenwasserstoffen zwei Benzolkerne von den andern, die Bindung vermittelnden Kohlenstoffatomen unterscheiden, wie dies folgende Formeln zeigen:

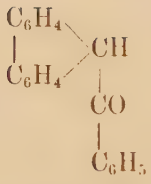


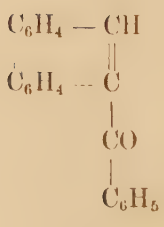
[1]) Bullet. soc. chem. 30, 146. — [2]) Jahresber. 1879, 685.

Es ergab sich daher die Frage, werden die Wasserstoffatome dieser beiden Benzole, oder die mit den andern Kohlenstoffatomen verbundenen Wasserstoffatome ersetzt.

Ich habe das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe gegen Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium untersucht und aus denselben Ketone erhalten, deren Konstitution dem Verhalten nach mit grösster Wahrscheinlichkeit folgenden Formeln entspricht:







Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthracen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zu einem Gemenge von 5 Grm. Anthracen, welches nach der Perger'schen Methode dargestellt worden war und constant den Schmelzpunkt von 214° C. zeigte, und 10 bis 15cc Benzoylchlorid setzte ich in kleinen Portionen ungefähr 5 Grm. Aluminiumchlorid hinzu.

Schon bei der Zugabe der ersten Portion färbte sich das Gemenge braun, bei der weiteren Zugabe derselben Substanz erwärmte es sich, wobei Salzsäuredämpfe entwichen. Nachdem die Einwirkung von Aluminiumchlorid in der Kälte nicht mehr vor sich ging, erwärmte ich das Gemenge auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung aufhörte oder wenigstens nur noch ganz schwach war. Die so erhaltene feste dunkelbraune Masse, versetzt mit kochendem Wasser, gibt einen Theil der entstandenen Benzoësäure ab. Es wurde abfiltrirt und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei sich die letzten Reste der Benzoësäure auflösten. Nach nochmaligem Filtriren und Auswaschen mit warmem Wasser war die Substanz von Benzoësäure frei, und die von Benzoësäure befreite Substanz konnte nur durch einen Ueberschuss von Anthracen verunreinigt sein, und um dieses zu entfernen, wurde noch ein bis zwei Mal mit Alkohol ausgekocht. Ich will hier anmerken, dass die weitere Behandlung der neuen Verbindung von der Zeitdauer, während welcher das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt ist, und von der Quantität des zugesetzten Benzoylchlorides

abhängt: In manchen Fällen konnte ich die von der Benzoësäure und dem Anthracen gereinigte Substanz direkt in warmen hochsiedendem Benzol oder Anisol lösen, woraus nach dem Erkalten ein gelblicher Körper auskrystallisirte: In anderen Fällen dagegen wollte nichts auskrystallisiren, vielmehr blieb, nachdem ein grosser Theil des Benzols oder Anisols abdestillirt war, eine schwarze, theerige Masse zurück. Da die Reaktion in allen Fällen vor sich gegangen war, konnte die Bildung dieser theerigen Masse nur von Nebenreactionen herrühren, und ich suchte daher meine Substanz aus dieser Masse zu gewinnen, was mir auch vollständig gelang. Zu dem Zweck destillirte ich alles Benzol oder Anisol ab und kochte dann längere Zeit, gewöhnlich einige Tage lang, den Rückstand mit viel Alkohol, worin meine Substanz in Lösung ging, während ein grauer, in Alkohol absolut unlöslicher Körper zurückblieb. Da die neue Verbindung nicht aus Alkohol krystallisirt, destillirte ich diesen ab und löste die Substanz wieder in hochsiedendem Benzol oder Anisol, woraus es mir endlich gelang, die gelbliche Substanz wie in den anderen Fällen krystallisirt zu erhalten. Das so erhaltene Präparat schmilzt zwischen 320° und 328° C. unter Zersetzung, indem es eine schwarze theerige Masse bildet; Es ist in kaltem Alkohol unlöslich, bei längerem Kochen mit sehr viel Alkohol etwas löslich, leichter löslich in reinem Benzol, gut löslich in hochsiedendem Benzol und Anisol.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

I. Angewandte Subst. = 0,2039 Grm.
Gefunden CO_2 = 0,6501 Grm.
H_2O = 0,0828 Grm.

II. Angewandte Subst. = 0,1200 Grm.
Gefunden CO_2 = 0,3829 Grm.
H_2O = 0,0530 Grm.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{14}H_8(COC_5H_5)_2$

	Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_8(COC_6H_5)_2$:
Also: I.	C = 86,95%	II. C = 87,01%	C = 87,04%
	H = 4,51%	H = 4,83%	H = 4,66%

Die Analyse ergiebt also, dass im Anthracen zwei Atome Wasserstoff durch zwei Benzoylgruppen ersetzt sind, und darnach ist die neue Verbindung $(C_6H_4)_2C_2(CO \cdot C_6H_5)_2$ als Dibenzoylanthracen zu bezeichnen.

Oxydation.

Um näheren Aufschluss über die Struktur des Dibenzoylanthracen's zu erhalten, d. h. um zu erfahren, welche Stellung die neu eingetretenen zwei Benzoylgruppen im Anthracen einnehmen, wurde in erster Linie die Oxydation unternommen. Ich gieng dabei von der Ansicht aus, dass bei der Oxydation die zwei Benzoylgruppen durch Sauerstoffbindungen ersetzt würden, und dass aus der Natur des Oxydationsproductes des Anthracens direct die Konstitution des Dibenzoylanthracens geschlossen werden könnte.

Die Oxydation wurde mit Hülfe von Chromsäure in Eisessiglösung ausgeführt: Die Reaction gieng leicht und gut vor sich; nachdem sie zu Ende war, fielen auf Zusatz von Wasser gelbe Flocken aus. Dieselben wurden gesammelt, gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 273° C, liessen sich leicht sublimiren, lösten sich schwer in Alkohol, leicht dagegen in Benzol. Die Eigenschaften liessen auf Anthrachinon schliessen, was durch die Verbrennung vollständig bestätigt wurde.

Angewandte Subst.	=	0,1500 Grm.
Gefunden CO_2	=	0,4415 Grm.
H_2O	=	0,0550 Grm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$:
Also:	C = 80,26%	C = 80,76%
	H = 4,06%	H = 3,84%

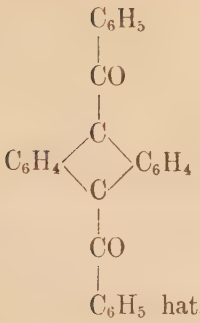
Ich habe die Quantität des gebildeten Anthrachinons bestimmt, und habe dabei 82% der theoretisch berechneten Menge an reinem Anthrachinon erhalten.

Reduktion.

Da die Oxydation zu guten Resultaten geführt hatte, so lag es nahe, zu versuchen, welchen Erfolg die Reduction haben würde. Ich versuchte anfangs die Reduktion meines Körpers nach der Methode von Gräbe, d. h. mit Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor in zugeschmolzenem Glasrohr auszuführen. Es ging jedoch beim Erhitzen während sechs Stunden auf 150° C. keine Reaction vor sich. Aus diesem Grunde versuchte ich sodann mit Hülfe von Zinkstaub zum Ziele zu kommen. Es destillirte ein Körper über, der einen Schmelzpunkt von 213° C. hat, sich schwer in Alkohol löst und alle anderen Eigenschaften des Anthracens zeigt.

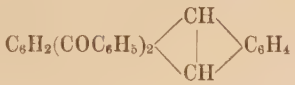
Es hat sich somit kein secundärer Alkohol, sondern direct der Kohlenwasserstoff-Anthracen gebildet.

Nach diesem Nachweis, dass bei der Oxydation also in ganz glatter Weise Anthrachinon und Benzoësäure gebildet wird, kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in dem Dibenzoylanthracen die beiden Benzoylgruppen für diejenige Wasserstoffatome des Anthracen's eingetreten sind, welche im Anthrachinon durch Sauerstoff ersetzt sind, dass also dem Dibenzoylanthracen die folgende Structurformel in der That zukommt:

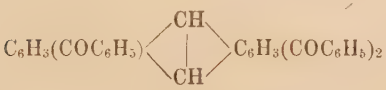


hat.

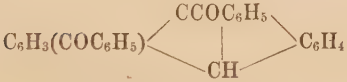
Unter keinen Umständen kann die Substanz die Formel



oder



oder



haben, denn diese Substanzen könnten bei der Oxydation nicht Anthrachinon geben.

Ich versuchte auch Acetylchlorid auf Anthracen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken zu lassen: Eine Reaction ging zwar vor sich, die Ausbeuten waren jedoch so gering, dass ich die gebildete Substanz nicht untersuchen konnte.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Fluoren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Das Fluoren zu meinen Versuchen habe ich von Herrn Prof. Graebe erhalten; es siedete von 283° bis 295° C. und schmolz bei 113° C.

Die Verhältnisse, in welchen ich die Substanzen mengte, waren etwas andere als beim Anthracen. Ich wendete diesmal eine relativ etwas geringere Menge Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid an, als bei der Anthracenreaction, und zwar nahm ich auf 5 Grm. Fluoren 10^{cc} Benzoylchlorid und ungefähr 4 Grm. Aluminiumchlorid. Die Reaction, wie auch die Reinigung und Krystallisation des gebildeten Produktes gingen verhältnissmässig leicht vor sich. Die Reaction ist auch von denselben Erscheinungen begleitet wie beim Anthracen: Entwickelung von Salzsäuredämpfen, Erhöhung der Temperatur und Färbung des Gemenges.

Der Körper ist in kaltem Alkohol wenig, in warmem sehr gut löslich und man kann ihn aus der alkoholischen Lösung leicht krystallisirt erhalten. Er schmilzt bei 123° C.; Es gelang mir nicht eine Pikrinsäureverbindung darzustellen.

Die Analyse zeigte, dass ein Wasserstoff in Fluoren durch die Gruppe COC_6H_5 ersetzt worden ist.

Verbrennung.

I. Angewandte Substanz = 0,1155 Grm.
Gefunden CO_2 = 0,3745 Grm.
H_2O = 0,0595 Grm.

II. Angewandte Substanz = 0,1260 Grm.
Gefunden CO_2 = 0,4100 Grm.
H_2O = 0,0565 Grm.

Diese Zahlen führen zu der Formel $(C_6H_4)_2CHCOC_6H_5$

	Gefunden:		Berechnet für $(C_6H_4)_2CHCOC_6H_5$:
Also	I. C = 88,42%	II. C = 88,73%	C = 88,88%
	H = 5,71%	H = 4,92%	H = 5,18%

Auch die Dampfdichte, die ich im Schwefelbade und Stickstoffatmosphäre ausführte, stimmte auf die Formel $C_{20}H_{14}O$.

Substanz = 0,0965 Grm.
V = 9
T = 18°
B = 730,5.

Gefunden:	Berechnet:
9,48%	9,34%.

Der Körper ist demnach Monobenzoylfluoren, und zwar von beistehender Formel $(C_6H_4)_2CHCOC_6H_5$, wie aus folgenden Versuchen mit Sicherheit vorgeht.

Oxydation.

Ich führte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung aus, wobei ich das doppelte der berechneten Menge von Chromsäure nahm, und liess die Einwirkung während einiger Stunden vor sich gehen. Die durch Verdünnung mit Wasser ausgefallene Substanz liess sich nicht weiter oxydiren. Der Körper ist in heissem Alkohol löslich; aus dieser Lösung krystallisirt, zeigt er einen Schmelzpunkt von 130° C. Die Verbrennung gab folgende Resultate:

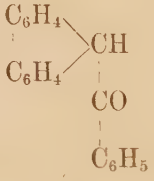
I. Angewandte Substanz = 0,1020 Grm.
Gefunden CO_2 = 0,3255 Grm.
H_2O = 0,0455 Grm.

II. Angewandte Substanz = 0,1085 Grm.
Gefunden CO_2 = 0,3460 Grm.
H_2O = 0,0480 Grm.

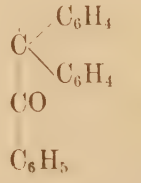
Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{40}H_{26}O_3$:

Gefunden:		Berechnet für $C_{40}H_{26}O_3$:
I. C = 86,96%	II. C = 86,63%	C = 86,64%
H = 4,90%	H = 4,88%	H = 4,69%

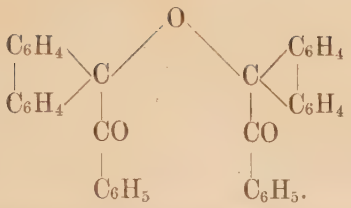
Man kann sich die Bildung eines Körpers $C_{40}H_{26}O_3$ nur erklären, wenn man annimmt, dass der ursprüngliche Körper die Formel:



hat. Bei der Oxydation ist sodann das letzte Atom Wasserstoff der CH_2-Gruppe des Fluoren's durch Sauerstoff substituirt worden, an dessen zweite Affinität die ganze Gruppe



sich noch einmal angelagert hat. Die Konstitution des Körpers entspricht demnach aller Wahrscheinlichkeit nach der Formel:

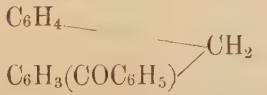


Dieses Oxydationsproduct siedet noch nicht im Schwefelbade und desshalb wurde die Dampfdichtebestimmung unterlassen.

Reduktion.

Beim Erwärmen des Ketons $C_{20}H_{14}O$ mit Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor im zugeschmolzenen Rohr während sechs Stunden auf 165° C. trat Veränderung ein, was man schon äusserlich wahrnehmen konnte. Nach Auswaschen mit warmem Wasser und Krystallisiren aus Alkohol bekam ich einen in kaltem Alkohol unlöslichen, in heissem Alkohol dagegen sehr leicht löslichen Körper, der zunächst bei 96° C. schmolz; mit Pikrinsäure daraus eine Verbindung, die bei 80° C. schmolz. Die durch Zersetzung der Pikrinsäureverbindung erhaltene Substanz schmolz bei 111° C. Es ist kein Zweifel, dass sich bei der Reduktion Fluoren zurückgebildet hat. Die Bildung von Fluoren bei der Reduktion bestätigt das, was die Oxydation schon klar gezeigt hat.

Für das, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Fluoren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende Produkt kann nur die Formel $(C_6H_4)_2CHCOC_6H_5$ angenommen werden und nicht etwa



denn dann hätte sich bei der Oxydation ein Benzoylderivat des Fluorenketons bilden müssen.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenanthren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zur Reaction nahm ich die Substanzen in Gewichtsverhältnissen, die denjenigen, die ich bei den Anthracen- und Fluorenreactionen angewendet hatte, entsprachen.

Es zeigte sich, dass die Reaction unter beiden Verhältnissen ungefähr gleiche Ausbeute ergab: Das Steigen der Temperatur und die starke Entwickelung von Salzsäuredämpfen begleiteten auch hier die Reaction; die Ausbeuten waren besser, als bei Anthracen und Fluoren.

Gleichwohl waren die Ausbeuten immer noch klein: Aus 5 Grm. Phenanthren, 5 Grm. Aluminiumchlorid und 10^{cc} Benzoylchlorid wurden als Maximum 1 Grm. des reinen Produktes erhalten: Daher veranlasste mich Herr Prof. Claus, systematisch Versuche anzustellen, ob es nicht gelingen würde, bessere Ausbeuten zu erhalten. Ich stellte sechs verschiedene Versuche unter planmässiger Aenderung der Reactionsbedingungen an und erhielt sofort bei den meisten bessere Ausbeuten.

Die ersten drei Versuche stellte ich bei verschiedenen Temperaturen, doch mit gleichen Gewichtsverhältnissen der einzelnen Substanzen an: Ich nahm zu jedem Versuch 10 Grm. Phenanthren, 10^{cc} Benzoylchlorid und 5 Grm. Aluminiumchlorid; das Aluminiumchlorid setzte ich dem Gemenge von Benzoylchlorid und Phenanthren in der Kälte zu, liess stehen bis die Salzsäureentwickelung aufhörte, und erwärmte dann auf dem Wasserbade, bis auch hier wieder die Entwicklung von Salzsäuredämpfen aufhörte.

In diesem Stadium wurde einer dieser Versuche unterbrochen, die anderen zwei erhitzte ich noch weiter, den einen bis auf 120° C., den zweiten bis auf 150° C.: Beim Steigern der Temperatur über die des Wasserbades entwichen nur noch Spuren von Salzsäure; Die Ausbeuten waren bei allen drei Versuchen ungefähr gleich: Ich bekam etwa 2,5 Grm. der Substanz, also 25% von der zur Reaction gebrachten Menge Phenanthren.

Die folgenden drei Versuche stellte ich bei gleicher Temperatur, doch mit verschiedenen Gewichtsmengen an und zwar:

	Phenanthren	Benzoylchlorid	Aluminiumchlorid.
beim ersten	10 Grm.	10cc	und 5 Grm.
„ zweiten	10 Grm.	10cc	„ 7 Grm.
„ dritten	10 Grm.	10cc	„ 9 Grm.

Auch liess ich die Reaction nicht zuerst in der Kälte vor sich gehen, sondern erwärmte sofort auf dem Oelbade bis auf 130° C.; Unter diesen Umständen erhielt ich beim ersten Versuch 3,5 Grm., beim zweiten 3,2 Grm. und beim dritten 1,5 Grm. Ausbeute.

Es gelang mir nicht, die gebildete Substanz krystallisirt zu erhalten und so wurde ein anderes Mittel zur Reinigung benützt. Nachdem das Produkt der Einwirkung gut mit verdünnter Natronlauge, Wasser und Alkohol ausgekocht war, löste ich es in reinem Benzol auf und fällte es mit Alkohol aus. Hier ist zu bemerken, dass das Aussehen des Niederschlages auf den Grad der Reinheit der Substanz schliessen lässt: Ist der Niederschlag fein vertheilt, milchig, und lässt er sich schwer filtriren, so enthält die Substanz noch Phenanthren; ist dagegen der Niederschlag flockig, und lässt er sich leicht filtriren, so ist die Substanz rein. Der Körper ist in Alkohol nicht löslich, dagegen löst er sich ziemlich gut in Benzol und schmilzt mit Zersetzung bei 210° C. Die Analyse zeigt, dass im Phenanthren nur ein Wasser-

stoff durch die Gruppe COC_6H_5 ersetzt worden ist und der Körper also der Formel: $C_{21}H_{14}O$ entsprechend Monobenzoylphenanthren ist.

Verbrennung.

I.	Angewandte Substanz	=	0,0903 Grm.
II.	Angewandte Substanz	=	0,1055 Grm.
I.	Gefunden CO_2	=	0,2952 Grm.
	H_2O	=	0,0412 Grm.
II.	Gefunden CO_2	=	0,3450 Grm.
	H_2O	=	0,0450 Grm.

Diese Zahlen führen zu der Formel $(C_6H_4)_2CHCCOC_6H_5$:

Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{14}O$:
I. C = 89,14%	II. C = 89,09%	C = 89,36%
H = 4,96%	H = 4,73%	H = 4,96%

Um die Konstitution dieses Körpers aufzuklären, unternahm ich auch, wie in den anderen Fällen, die Ausführung der Oxydation und Reduktion.

Oxydation.

Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht leicht vor sich: Nach 2-stündigem Kochen ist die nach der Gleichung: $(C_6H_4)_2CHCCOC_6H_5 + 2CrO_3 = C_{14}H_8O_2 + C_6H_5COOH + Cr_2O_3$ berechnete Menge Chromsäure reducirt, und die essigsaure Lösung in Wasser gegossen gibt einen schönen, gelben, flockigen Niederschlag. Dieser ist in warmem Alkohol gut löslich, fällt daraus krystallinisch aus und schmilzt zwischen 210° und 220° C. (genau nicht anzugeben). Ich glaubte anfangs, es habe sich Phenanthrenchinon gebildet, allein ich überzeugte mich bald, dass es nicht der Fall war, denn die Substanz war nicht in saurem schwefligsauren Natron löslich. Der Körper

löst sich auch weder in Salzsäure noch in Alkalien. Beim Sublimiren wurde stets etwas Phenanthrenchinon erhalten, der grösste Theil jedoch zersetzt sich bei der Operation mit Zurücklassung von Kohle. Es ist dies höchst auffallend, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit Phenanthren zu Phenanthrenchinon oder Diphensäure sich oxydiren lässt.

Es gelang nicht den Körper aschenfrei zu erhalten und gaben desshalb die Verbrennungen keine richtigen Resultate.

Reduktion.

Ich führte anfangs die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor aus. Nach dem Erhitzen des Gemenges während sechs Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 165° C. veränderte sich schon meine Substanz. Die gebildete Menge war sehr gering, aber sie liess aus ihren Eigenschaften schliessen, das sie Phenanthren war. Ich führte alsdann die Reaction mit Zinkstaub aus: Beim Destilliren der Substanz mit Zinkstaub war die Ausbeute besser, wenn auch nicht gut; es gelang mir wenigstens nach dieser Methode das Phenanthren sicher nachzuweisen. Die Substanz löste sich leicht in warmem Alkohol auf und gab eine bläuliche fluorescirende Lösung. Krystallisirt aus dieser Lösung zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 100° C. Mit Pikrinsäure ergab er eine Verbindung, welche bei 135° C. schmolz.